

Az oxamil adszorpciója rézzel és cinkkel telített montmorilloniton

S. KHAN és V. BANSAL

Aligarh Moszlim Egyetem, Aligarh (India)

A peszticidek adszorpciójának mechanizmusa nagyon lényeges, mivel ez határozza meg biológiai aktivitásukat, mozgásukat és megmaradásukat, valamint utóhatásukat a talajban. BAILEY és WHITE [1], NEARPASS [16] és mások számos esetben tanulmányozták peszticidek adszorpcióját agyagokon, melyek tulajdonságai lehetőséget nyújtanak ioncseréhez, VAN DER WAAL'S kölcsönhatásokra, kationoknak poláris molekulákká történő szolvatációjára, hidrogén-híd kötésre, koordinációs elhelyezkedésre, stb. [2, 14, 17]. Ezek a reakciók az agyag és a kicserélhető kationok tulajdonságaitól, a közeg hőmérsékletétől és pH-jától függenek. HAERT [10] leírta, hogy a réz és cink hajlamos a talajban levő szerves anyagokkal komplexeket képezni, ezért számításba kell vennünk, hogy ezeket a fémionokat elegendő mennyiségben alkalmazzuk a növények számára. BINGHAM et al. [4] kimutatták, hogy nagy kationkicsérelő kapacitással rendelkező talajokban a Cu és a Zn, amelyet a talaj megköt, fixáció és kicsapódás miatt a növények számára felvehetetlenné válik.

A jelen munkában az oxamil vagyis a metil-2-(dimetilamino)-N- [(metilamino)-karbonil]-oxi]-2-oxoetanimidotionát, amely egy most bevezetett széles spektrumú nematocid, adszorpciójának mechanizmusát kívántuk tanulmányozni Cu- és Zn-montmorillonitokon. A munka a BIGGAR és CHEUNG [3], VAN BLADEL és MOREALE [5, 6] által javasolt termodinamikai megközelítést követi. Az oxamil adszorpciójának elméleti és gyakorlati jelentősége van a nematocidnak az agyag-víz szuszpenziókban való viselkedése megértésében.

Anyag és módszer

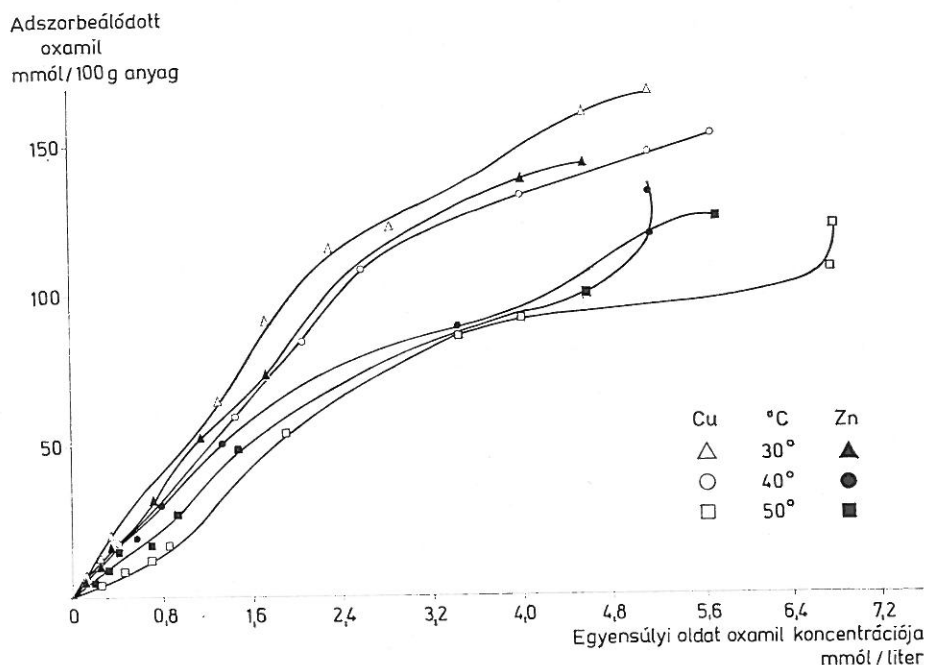
A vizsgálatokhoz használt agyagásvány bentonit volt, amely Akali (Rajasthan) mellől, Indiából származott. A minta röntgenanalízise azt mutatta, hogy az agyag fő alkotórésze montmorillonit. A 2 μ m alatti részecskeméret-frakciót desztillált vízben történő diszpergálás után centrifugálással választottuk le. Majd Na-montmorillonittá alakítottuk át NaCl és híg sósavoldattal való ismételt kezeléssel. A kezelést addig ismételtük, amíg a szupernatáns oldat koncentrációja NaCl-ra 2 N sósavra 0,1 N lett. A Na-agyag szuszpenziót kloridmentesítettük desztillált vizes kimosással addig, amíg a szűrlet vezető-képessége gyakorlatilag állandó lett, és kloridiont a szűrletből nem lehetett kimutatni. A Cu- és Zn-montmorillonit-szuszpenziót a Na-agyagnak 2 N réz-

klorid, illetve cink-kloriddal történő kezelésével készítettünk. A szuszpenziót desztillált vízzel kloridmentesre mostuk. A szuszpenzió agyagkoncentrációja 12,8 és 15,9 g/l között változott. Meghatároztuk ammónium-acetátos módszerrel az agyag kationcserélő kapacitását [12] és mértük a minta felületét [11]. A minták kationadszorpciós kapacitása és felülete 76 és 72 mgeé/100 g agyag, illetve 730,5 és 573,5 m²/g volt a Cu-, illetve a Zn-montmorillonit esetében.

Az adszorpciós kísérleteket párhuzamosokkal végeztük 30°, 40° és 50 °C-on úgy, hogy 10 ml agyagszuszpenziót ($c = 12,8\text{--}15,9$ g/l) helyeztünk több üveg dugós edénybe, különböző térfogatú standard oxamil oldatot adtunk hozzá (0–15 ml 5000 $\mu\text{g/ml}$ 24% aktív ingradienssel) és az oldatot kiegészítettük desztillált vízzel 25 ml-re. A szuszpenziót 30 órán keresztül állni hagytuk (egyensúly beállásának ideje), időközben néhányszor összeráztuk, majd centrifugáltuk. Az oxamilt a centrifugátumból spektrofotometriásan SINGHAL és munkatársai [18] módszerével 435 nm-en határoztuk meg. Az adszorbeált oxamil mennyiségét az agyaghoz hozzáadott és az oldatban visszamaradt oxamil mennyiségének különbségéből számoltuk.

Eredmények és értékelésük

Az oxamil Cu- és Zn-montmorilloniton felvett adszorpciós izotermáit 30°, 40° és 50 °C-on az 1. ábrán tüntettük fel. Ezek az izotermák a GILES és munkatársai [9] által meghatározott „L” izoterma-osztályba sorolhatók be,



1. ábra

Az oxamil adszorpciós izotermái Cu- és Zn-montmorilloniton

1. táblázat

Az oxamil adszorpciójának Freundlich-állandói

(1) Az anyag típusa	(2) Hőmérséklet °K, (°C)	(3) Freundlich-állandó		(1) Az anyag típusa	(2) Hőmérséklet °C	(3) Freundlich-állandó	
		K	$\frac{1}{n}$			K	$\frac{1}{n}$
a) Cu-mont- morillonit	303 (30)	11,5	1,05	b) Zn-mont- morillonit	30	6,7	1,11
	313 (40)	4,9	1,12		40	3,8	1,16
	323 (50)	0,28	1,35		50	0,60	1,29

amelyeknek néhány esetben egyenes szakasza, vagy egyenes platója van. Az izoterma kezdeti konvex görbe szakasza azt jelzi, hogy az oxamil, valamint az oldószer-molekulák között nincsen erős versengés, az agyagnak nagy az affinitása a peszticidmolekulához, amely a felületen irányítottan adszorbeálódik. Az egyenes szakasz és a meredekség változása az izotermán jelzik az adszorpciós helyek lassú, penetráció útján való telítődését a szubsztátumban. Az oxamilmolekulák adszorpciós sorrendje a Cu-montmorillonit > Zn-montmorillonit.

A hőmérséklet emelkedésével mindkét agyag esetében az oxamiladszorpció csökkenése volt tapasztalható, ami azt jelzi, hogy maga az adszorpció exoterm folyamat. Az izotermák alakjának hasonlósága a három vizsgált hőmérsékleten azt mutatja, hogy a reakciók jellege nem változik a hőmérséklet emelkedésével, de hatással van az oxamilmolekulák és a montmorillonitok adszorpciós felülete közötti affinitásra. Az oxamil adszorpciójának mért adatai szoros egyezésben vannak a Freundlich-féle izoterma egyenletével:

$$\frac{x}{m} = KC^n; \ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C, \quad (1)$$

ahol x/m az adszorbeált oxamil $\mu\text{m/g}$ agyag, C = az oxamil egyensúlyi koncentrációja, $\mu\text{m/ml}$ szuszpenzió. A K és $1/n$ a Freundlich-konstansok, amelyek az adszorpciós kapacitás tényezői.

A $\ln x/m - \ln C$ függvények a különböző hőmérsékleten egyeneseket adnak, mint ahogy ez a 2. ábrán látható. Az $1/n$ és K értékei, amelyeket a görbék meredekségéből, valamint az egyenes és az ordináta metszéspontjából az (1) egyenlet alapján számoltunk, az 1. táblázatban találhatók.

Az 1. táblázat adatainak részletesebb vizsgálatából kitűnik, hogy az adszorpció intenzitásának értékei az egységnél nagyobbak és a hőmérséklet növekedésével emelkednek. A K értékek viszont csökkennek a hőmérséklet emelkedésével. Hasonló trendet írt le VAN BLADEL és MOREALE [5] a fenuron és a monuron adszorpciójának tanulmányozásával kapcsolatban. A Freundlich konstansok (K) a Cu-montmorillonit > Zn-montmorillonit sorrendet követik.

A termodinamikai egyensúlyi állandót (K_0) BIGGAR és CHEUNG [3] módszerével számoltuk úgy, hogy az $\ln(C_s/C_e) - C_s$ függvényeket felrajzolva nulla C_s -értékre extrapoláltuk (3. ábra). A „ K_0 ” értékeit a 2. táblázatban közöljük. A K_0 nagy értékei minden esetben az oxamilmolekuláknak a montmorillonit felületéhez történő affinitását és a Cu-montmorillonit > Zn-montmorillonit adszorpciós sorrendet jelzik, amely összhangban van az adszorpció izotermákból korábban levont következtetésekkel.

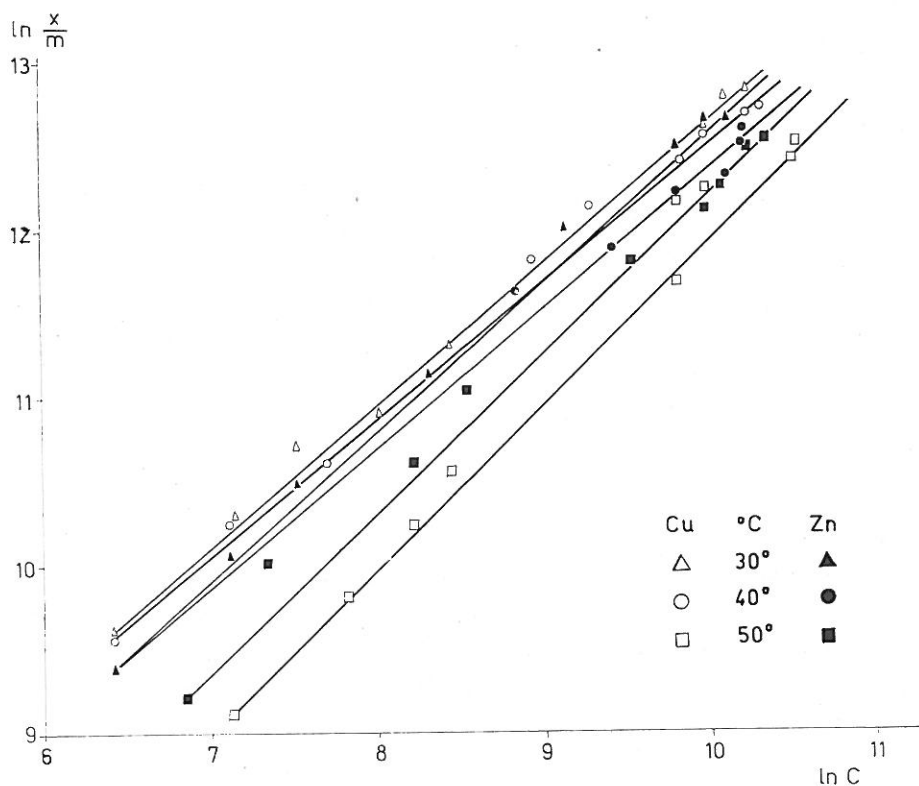
2. táblázat

Az oxamil adszorpciójának termodinamikai paraméterei

(1) Termodinamikai paraméterek	(2) Cu-montmorillonit			(3) Zn-montmorillonit		
	303 °K	313 °K	323 °K	303 °K	313 °K	323 °K
K_0	2980,9	2252,9	845,6	2921,9	2164,6	1603,6
G° (Kcal mól ⁻¹)	-4,79	-4,77	-4,31	-4,78	-4,75	-4,71
H° (Kcal mól ⁻¹)		-12,3			-5,7	
S° (Kcal mól ⁻¹ fok ⁻¹)	-24,78	-24,05	-24,73	-3,03	-3,03	-3,06

A reakció standard szabadenergia-változása (ΔG°) az alábbi egyenlet szerint számítható:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (2)$$



2. ábra

Az oxamil Freundlich-adszorpció izotermái Cu- és Zn-montmorilloniton

A standard entalpia változását (ΔH^0) a Van't Hoff egyenletből számoltuk:

$$\ln \left(\frac{K_0 T_2}{K_0 T_1} \right) = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

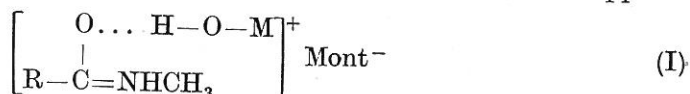
Az entrópia változását (ΔS^0) a következő egyenletből számoltuk:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4)$$

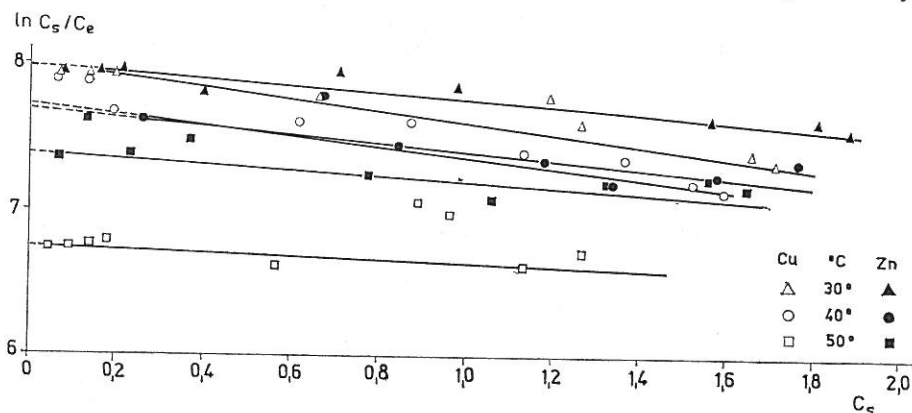
Az oxamil adszorpciójának termodinamikai paramétereit bemutató adatokat a 2. táblázatban foglaltuk össze.

Az oxamil adszorpciója negatív szabadenergia-változást (ΔG^0) eredményez, ennek értéke növekszik a hőmérséklet emelkedésével, ami a reakció spontaneitására utal mindkét montmorillonit esetében. A negatív értékek jelzik azt is, hogy a montmorillonit-tartalmú talajokon az oxamil lebomlása lassú, a vegyület ellenálló.

Az entalpiaváltozás (ΔH^0) negatív értékei mutatják, hogy az adszorpció exoterm reakció és a reakciótermék, amely az oxamilnak a montmorilloniton történő erős kötődésével jön létre, energetikailag stabil. A reakcióhő-értékek változása (ΔH^0) a Cu- és Zn-montmorillonit-oxamil komplexek esetében rendre $-12,3$ és $-5,7$ Kcal/mól volt. Úgy tűnik, hogy a montmorillonit-felületeken a legtöbb réz- és cinkion MOH^+ formában kötődik meg, amint azt MENZEL és JACKSON [13], BOWER és TROUGH [7], valamint DEMUMBRUM és JACKSON [15] korábbi vizsgálatai is igazolni látszottak, és ez arra mutat, hogy az oxamil-komplexek a hidrogénhid-kötés révén jönnek létre, a következőképpen:



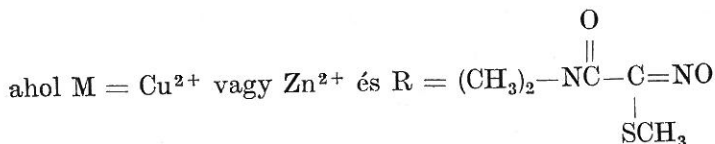
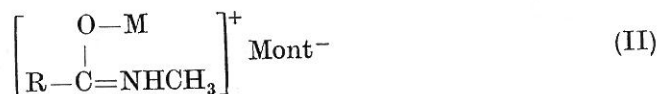
A fémionok egy része M^{2+} alakban megkötődhet a rács OH-csoportjain, amelyek a kristályhibák és az élek mentén helyezkednek el [8] a montmorilloniton és direkt úton résztvehetnek egy koordinációs komplex létrejött-



3. ábra

$\ln C_s/C_e - C_s$ görbe a termodinamikai egyensúlyi állandó (K_0) kiszámításához Cu- és Zn-montmorilloniton.

tében a reaktív karbonilcsoport oxigénjén keresztül, amely az oxamilmolekula amidcsoportjához az alábbiak szerint kapcsolódik:



A komplexek egy része koordináción keresztül (II) képződik, amelyet a Cu-montmorillonitra kapott $-12,3$ Kcal/mól – érték is igazol, mint a hidrogénkötés ($4-5$ Kcal/mól) és a koordináció ($0-20$ Kcal/mól) intermedierje.

Ezeknek a komplexeknek a stabilitása és létrejötte a Cu-montmorillonit $>$ Zn-montmorillonit sorrendben változik. Ez az anyagok eltérő felületének és kationkicszerű kapacitásának következménye.

A negatív entrópia változás (ΔS^0) az oxamil adszorpciójának minden hőmérsékleten történő nagyobb szervezettségét mutatja. Az oxamil molekulának a Cu- és Zn-montmorillonitok fixációja útján történő immobilizációja az adszorpció során az oxamil szabadsági fokának csökkenését eredményezi.

Összefoglalás

Az oxamilnak telített Cu- és Zn-montmorillonitokban történő adszorpcióját adszorpciós izotermák, Freundlich konstansok és termodinamikai paraméterek segítségével tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy egyrétegű oxamil molekulafilm adszorpciójának mértéke és affinitása nagyobb a Cu-montmorillonit esetében, mint a Zn-montmorillonitnál. Az oxamil adszorpciójának egy lehetséges mechanizmusát írtuk le.

Irodalom

- [1] BAILEY, G. W. & WHITE, J. L.: Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Res. Rev. **32**, 29–92. 1970.
- [2] BAILEY, G. W., WHITE, J. L. & ROTHBERG, T.: Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **32**, 222–234. 1968.
- [3] BIGGAR, J. W. & CHEUNG, M. W.: Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on panoche, ephrata and palouse soils: A thermodynamic approach to the adsorption mechanism. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **37**, 863–868. 1973.
- [4] BINGHAM, F. T., PAGE, A. L. & SIMS, J. R.: Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **28**, 351–354. 1964.
- [5] BLADEL, R. VAN & MOREALE, A.: Adsorption of fenuron and morturon (substituted ureas) by two montmorillonite clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **38**, 244–249. 1974.
- [6] BLADEL, R. VAN & MOREALE, A.: Soil interactions of herbicide-derived aniline residues: A thermodynamic approach. Soil Sci. **127**, 1–9. 1979.
- [7] BOWER, C. A. & TROUGH, E.: Base exchange capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of basic exchange salts. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **5**, 86–89. 1941.
- [8] FARBAH, H. & PICKERING, W. F.: The sorption of copper species by clays. Austr. J. Chem. **29**, 1177–1184. 1976.

- [9] GILES, C. H. et al.: Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 3973-3992. 1960.
- [10] HAERTL, E. J.: Metal chelates in plant nutrition. *J. Agric. Food Chem.* **11**. 108-111. 1963.
- [11] HENDRICKS, S. B. & DYAL, R. S.: Surface measurement for ethylene glycol retention of clay and its application to potassium fixation. *Trans. Fourth Internat. Congr. Soil Sci. Amsterdam.* **2**. 71-72. 1950.
- [12] JACKSON, M. L.: Soil chemical analysis. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. New Jersey. 1958.
- [13] MENZEL, R. G. & JACKSON, M. L.: Mechanism of sorption of hydroxy cupric ion by clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **15**. 122-124. 1950.
- [14] MORTLAND, M. M.: Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* **22**. 75-117. 1970.
- [15] MUMBRUM, L. E. DE & JACKSON, M. L.: Infrared absorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and Zn with layer silicate clays and peat. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **20**. 334-337. 1956.
- [16] NEARPASS, D. C.: Effects of soil acidity on the adsorption, penetration, and persistence of simazine. *Weeds.* **13**. 341-346. 1965.
- [17] SINGHAL, J. P. & SINGH, R. P.: Adsorption and reactions of nicotine on montmorillonites. *Ind. J. Chem.* **10**. 1100-1105. 1970.
- [18] SINGHAL, J. P., KHAN, S. U. & BANSAL, O. P.: Spectrophotometric determination of oxamyl and copper dithiocarbamate. *J. Agric. Food Chem.* **25**. 377-380. 1977.

Érkezett: 1980. március 5.

Thermodynamics of Adsorption of Oxamyl on Saturated Cu- and Zn-Montmorillonites

S. KHAN and V. BANSAL

Muslim University, Aligarh (India)

Summary

The present study was designed to investigate the mechanism of adsorption of oxamyl, methyl-2-(dimethylamino)-N-[(methylamino)-carbonyloxy]-2-oxoethanimidodithionate, a recently introduced broad spectrum nematocide on Cu- and Zn-montmorillonites. The adsorption of oxamyl on saturated Cu- and Zn-montmorillonites was investigated with the help of adsorption isotherms, Freundlich constants and thermodynamic parameters such as thermodynamic equilibrium constants (K_0), ΔG° , ΔH° and ΔS° at 30°, 40° and 50 °C. The adsorption magnitude and affinity of a monolayer of oxamyl molecule was found in the order Cu-mont. > Zn-mont. from the nature of adsorption isotherms, thermodynamic parameter and other constants. A mechanism for oxamyl adsorption is proposed.

Table 1. Freundlich constants for adsorption of oxamyl on Cu- and Zn-montmorillonites. (1) Nature of clay: a) Cu-montmorillonite. b) Zn-montmorillonite. (2) Temperature °K (°C). (3) Freundlich constants.

Table 2. Thermodynamic parameters for adsorption of oxamyl on Cu- and Zn-montmorillonites. (1) Thermodynamic parameters. (2) Cu-montmorillonite. (3) Zn-montmorillonite.

Fig. 1. Adsorption isotherms of oxamyl on Cu- and Zn-montmorillonites. Vertical axis: Oxamyl adsorbed, m mol/100 g clay. Horizontal axis: Oxamyl in equilibrium suspension, m mol/litre.

Fig. 2. Freundlich adsorption isotherms of oxamyl on Cu- and Zn-montmorillonites.

Fig. 3. A plot between $\ln C_s/C_e$ vs. C_s for the evaluation of thermodynamic equilibrium constants (K_0) on Cu- and Zn-montmorillonites.

Die Thermodynamik der Oxamil-Adsorption in gesättigten Cu- und Zn- Montmorilloniten

S. KHAN und V. BANSAL

Moslimische Universität, Aligarh (Indien)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit soll der Adsorptionsmechanismus des Oxamils (Methyl-2-(Dimethylamino)-N-[(Methylamino)-Carbonyl]-Oxy]-2-Oxoethanimidothioat,) in Cu- und Zn-Montmorilloniten behandelt werden. Oxamil ist ein neuerdings eingeführtes Nematocid mit einem breiten Spektrum.

Die Adsorption des Oxamils in gesättigten Cu- und Zn-Montmorilloniten wurde mit Hilfe von Adsorptionsisothermen, Freundlich-Konstanten und thermodynamischen Parametern — sowie die thermodynamische Gleichgewichtskonstante (K_0), und die Werte ΔG° , ΔH° und ΔS° bei 30, 40 und 50 °C — studiert. Unter Beachtung des Ablaufes der Adsorptionsisothermen, wie auch der oben genannten thermodynamischen Parameter und Konstanten wurde festgestellt, dass das Ausmass und die Affinität des einschichtigen Oxamil-Molekularfilmes im Falle von Cu-Montmorillonit grösser ist als bei Zn-Montmorillonit. Es wurde auch ein möglicher Mechanismus der Oxamil-Adsorption beschrieben.

Tab. 1. Die Freundlich-Konstanten der Oxamil-Adsorption auf Cu- und Zn-Montmorilloniten bei 30, 40 und 50 °C. (1) Tontypen: a) Cu-Montmorillonit, b) Zn-Montmorillonit. (2) Temperatur (°K). (3) Freundlich-Konstante.

Tab. 2. Thermodynamische Parameter der Oxamil-Adsorption auf Cu- und Zn-Montmorilloniten bei 30, 40 und 50 °C. (1) Thermodynamische Parameter. (2) Cu-Montmorillonit. (3) Zn-Montmorillonit.

Abb. 1. Adsorptionsisothermen des Oxamils auf Cu- und Zn-Montmorilloniten. Ordinate: Adsorbiertes Oxamil, mmol/100 g Ton. Abszisse: Oxamilkonzentration der Gleichgewichtslösung, mmol/Liter.

Abb. 2. Freundlich'sche Adsorptionsisothermen des Oxamils auf Cu- und Zn-Montmorilloniten.

Abb. 3. $\ln C_s/C_e - C_s$ -Kurve zur Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante (K_0) auf Cu- und Zn-Montmorilloniten.

Термодинамика адсорбции оксамил в монтмориллонитах, насыщенных медью и цинком

Ш. КХАН и В. БАНШАЛ

Университет Мусульман, Алигарх (Индия)

Резюме

В настоящей работе изучали механизм адсорбции в Cu- и Zn-монтмориллонитах оксамил (метил-2-(диметиламино)-N-[(метиламино)-карбонил]-окси]-2-оксоэтанамидотионат), используемого в качестве нематоцида широкого спектра. Принимая во внимание форму и характер изотерм адсорбции, термодинамические параметры и константы, установили, что величина адсорбции и аффинность пленки оксамил слоем в одну молекулу в Cu-монтмориллоните выше, чем в Zn-монтмориллоните. Описали один возможный механизм адсорбции оксамил.

Табл. 1. Константы Фрейндлиха адсорбции оксамил в Cu- и Zn-монтмориллонитах при температуре 30 °C, 40 °C и 50 °C. (1) Тип глины. (2) Температура (°K). (3) Константы Фрейндлиха. а) Cu-монтмориллонит. б) Zn-монтмориллонит.

Табл. 2. Термодинамические параметры адсорбции оксамил в Cu- и Zn-монтмориллонитах при температуре 30 °C, 40 °C и 50 °C. (1) Термодинамические параметры. (2) Cu-монтмориллонит. (3) Zn-монтмориллонит.

Рис. 1. Изотермы адсорбции оксамил в Cu- и Zn-монтмориллонитах. По вертикальной оси: Адсорбированный оксамил, ммоль/100 г глины. По горизонтальной оси: Концентрация оксамил в равновесном растворе, ммоль/литр.

Рис. 2. Адсорбционные изотермы Фрейндлиха для оксамил в Cu- и Zn — монтмориллонитах.

Рис. 3. Кривая $\ln C_s/C_e - C_s$ для расчета константы (K_0) термодинамического равновесия в Cu- и Zn-монтмориллонитах.